

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-274854

(43)Date of publication of application : 13.10.1998

(51)Int.Cl.

G03F 7/40
G03F 7/40
G03F 7/039
H01L 21/027
H01L 21/768

(21)Application number : 09-080519

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 31.03.1997

(72)Inventor : NAKANO KOJI

KUSUMOTO TADASHI

FUJITO TAKESHI

(54) HOLE PATTERN FORMING METHOD USING PHOTORESIST

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To easily form a hole pattern having a small hole diameter such as a contact hole pattern by forming a hole pattern having a larger hole diameter than the objective hole diameter in a photoresist film and thermally deforming the photoresist film by heating to a specified temp. to reduce the hole diameter to the objective hole diameter.

SOLUTION: A photoresist film is formed on a substrate by coating with a photoresist compsn., usually a positive type photoresist coating compsn. consisting of a quinonediadizo sensitizer, an alkali-soluble resin and a solvent. When the photoresist is heated to the softening temp. or above, it is deformed by surface tension and hardened by crosslinking reaction. A hole pattern having a larger hole diameter than the objective hole diameter is formed in the photoresist film and the photoresist film is thermally deformed by heating to a temp. above the softening start temp. of the film by $\geq 10^{\circ}\text{C}$ to reduce the hole diameter to the objective hole diameter. The heating temp. is preferably above the softening start temp. by $10\text{-}30^{\circ}\text{C}$, especially $15\text{-}25^{\circ}\text{C}$ from the viewpoint of the controllability of deformation.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-274854

(43) 公開日 平成10年(1998)10月13日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

G 0 3 F 7/40

5 1 1

G 0 3 F 7/40

5 1 1

7/039

7/039

H 0 1 L 21/027

H 0 1 L 21/30

5 0 2 R

21/768

5 7 1

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-80519

(22) 出願日

平成9年(1997)3月31日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 中野 浩二

北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱
化学株式会社黒崎事業所内

(72) 発明者 楠本 匡

北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱
化学株式会社黒崎事業所内

(72) 発明者 藤戸 健史

北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱
化学株式会社黒崎事業所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 曉司

(54) 【発明の名称】 フォトレジストを用いるホールパターンの形成方法

(57) 【要約】

【課題】 基板上に形成されたフォトレジスト膜に露光・現像によりホールパターンを形成するに際し、孔径の小さなホールパターンを容易に形成する方法を提供する。

【解決方法】 露光・現像により目的とするホール径よりも大径のホールパターンを形成し、次いでフォトレジスト膜の軟化開始温度よりも10℃以上高い温度に加熱してホール径を目的とする径まで縮小させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に形成されたフォトレジスト膜にホールパターンを形成する方法において、露光及び現像により目的とするホール径よりも大孔径のホールパターンを形成し、次いでフォトレジスト膜の軟化開始温度よりも10℃以上高い温度に加熱して、フォトレジスト膜の熱変形により孔径を目的とするホール径に縮小させることを特徴とするホールパターンの形成方法。

【請求項2】 露光及び現像により孔径0.2～1.0 μmのホールパターンを形成し、これを熱変形により孔径0.1～0.5 μmに縮小させることを特徴とする請求項1記載のホールパターンの形成方法。

【請求項3】 露光及び現像により形成したホールパターンのホール径を、熱変形により1/2以下に縮小させることを特徴とする請求項1又は2記載のホールパターンの形成方法。

【請求項4】 フォトレジスト膜として、軟化開始温度が135℃以下のものを用いることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載のホールパターンの形成方法。

【請求項5】 露光後にポストイクスボージャーベークを施したのち現像することを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載のホールパターンの形成方法。

【請求項6】 アルカリ可溶性樹脂、感光剤及び溶媒からなり、軟化開始温度が135℃以下であることを特徴とする、現像後にこの軟化開始温度よりも10℃以上高い温度に加熱して露光及び現像により形成されたホール径を縮小させて目的とする孔径のホールパターンを形成するためのフォトレジスト塗布組成物。

【請求項7】 アルカリ可溶性樹脂、感光剤及び溶媒からなり、軟化開始温度が135℃以下であることを特徴とする、露光及び現像により孔径0.2～1.0 μmのホールパターンを形成し、現像後にこの軟化開始温度よりも10℃以上高い温度に加熱してホール径を1/2以下に縮小させて目的とするホールパターンを形成するためのフォトレジスト塗布組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はフォトレジスト膜に微小な孔径のホールパターンを形成する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 集積回路は年を追う毎に高集積度化され、ダイナミックランダムアクセスメモリー（DRAM）を例にとれば、現在では、16Mビットの記憶容量を持つものの本格生産が開始されており、更に64Mビットのものへと進みつつある。それに伴い集積回路の生産に不可欠のフォトリソグラフィ技術に対する要求も年々厳しくなっており、フォトレジストに対して、今やサブミクロンのパターン形成能を有することが

要求されている。

【0003】 レジストパターンの解像度（R）は、一般に式（1）で表されることが知られている。

$$R = k \cdot \lambda / NA \quad \dots (1)$$

ここで、λ：露光源の波長、NA：投影レンズ開口数、k：定数である。即ち、レジストパターンの解像度の向上には、露光源の短波長化や、投影レンズ開口数を大きくすることが有効である。

【0004】 レジストパターン形成の露光源には、従来は水銀ランプのg線光（波長436nm）又はi線光（波長365nm）という紫外光線が使用されていたが、パターンの微細化に伴いより波長の短い遠紫外光線、真空紫外光線、電子線、X線などが光源として使用されるようになってきている。しかしながら、従来のフォトレジストでは、短波長側での吸収が大きいため様々な問題があり、未だ実用レベルには至っていない。

【0005】 またレンズ開口数は、大きいほど解像度は向上するが、逆に焦点深度や露光面積は低下するので、実用的には、0.6程度が限界とされている。以上のように、露光源の短波長化やレンズ開口数を大きくすることには限界がある。また、位相シフト技術、変形照明技術等の超解像度技術を用いた微細パターン形成の研究もさかに行われている。位相シフト技術は、隣接するマスク透過部の位相を互いに反転させ高い光コントラストを得るものである。しかし、この技術は、マスク製造工程が複雑になるので、位相シフト法を用いない微細なパターン形成方法の開発が望まれている。

【0006】 フォトレジストパターンの微細化の手法の一つとして、ポストイクスボージャーベーク（以下、単にPEBという）が知られている。PEBの目的は、加熱によって感光した感光剤の熱拡散を起こすことにより、定在波による感光剤の濃度分布を平均化することにある。これにより現像後のフォトレジスト側壁に見られる縞状の凹凸が平滑化するとともに、パターンの抜け性が向上し解像度は向上する。

【0007】 また従来から、現像後に熱処理を施すポストベークが知られている。ポストベークは、フォトレジストの内部又は表面に残留した現像液やリンス液を蒸発させて除去し、エッチングマスクパターンとしての耐熱性向上、ウェットエッチング時のサイドエッチング量低減、下地界面との密着性向上、さらにはイオン注入時におけるフォトレジストからのガスの発生防止等を目的とする。従ってポストベークでは、露光・現像により形成されたパターンが変形しないようにするため、加熱しながら遠紫外線を照射してフォトレジストの光架橋反応を行うUVキュアリングやCF₄ガスなどのプラズマフッ素化処理等の、ベーク時の変形を少なくするような手法がとられてきた（半導体集積回路用レジスト材料ハンドブック、監修：山岡重夫、1996年、リアライズ社、215頁）。そのためなるべく軟化開始温度の高いフォ

3

トレジストを用い、なるべく軟化開始温度に近く熱変形の少ない温度で行うこととされている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、フォトレジストや露光技術の改良以外の方法で、コンタクト孔などの微細な孔径のホールパターンを形成する方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、基板上に形成されたフォトレジスト膜にホールパターンを形成するに際し、先ず常法による露光及び現像により目的とするホール径よりも大孔径のホールパターンを形成し、次いでフォトレジスト膜の軟化開始温度よりも10℃以上高い温度に加熱して、フォトレジスト膜の熱変形により孔径を目的とするホール径に縮小させることにより、微細な孔径のホールパターンを容易に形成することができる。すなわち、本発明は、従来行われていた現像後の熱処理であるポストベークが、形成されたパターンの変形をできるだけ回避するようにして行われていたのとは対照的に、形成されたパターンを熱処理により積極的に変形させることにより、所望の孔径のホールパターンを形成しようとするものである。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明について詳細に説明すると、本発明ではフォトレジスト膜の露光及び現像までは常法に従って行うことができる。基板としてはシリコンウエハや表面に各種の絶縁膜や電極、配線が形成された段差を有するシリコンウエハ、ブランクマスク、GaAs、AlGaAs等のIII-V化合物の半導体ウエハなどを用いることが出来る。基板に塗布してフォトレジスト膜を形成するためのフォトレジスト塗布組成物としては、通常はナフトキノンジアジドなどのキノンジアジド系感光剤、アルカリ可溶性樹脂及び溶媒から成る、いわゆるポジ型フォトレジスト塗布組成物が用いられる。

【0011】アルカリ可溶性樹脂としては従来公知の種々のアルカリ可溶性樹脂が使用でき、例えばノボラック樹脂、ポリヒドロキシルスチレン又はその誘導体、スチレン-無水マレイン酸共重合体等が用いられるが、ノボラック樹脂又はポリヒドロキシルスチレン若しくはその誘導体、特にノボラック樹脂を用いるのが好ましい。ノボラック樹脂としては、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、3-エチルフェノール、2,5-キシレノール、3,5-キシレノール等のアルキルフェノール類、2-メトキシフェノール、4-メトキシフェノール、4-フェノキシフェノール等のアルコキシ又はアリールオキシフェノール類、α-ナフトール、β-ナフトール、3-メチル-α-ナフトール等のナフトール類、1,3-ジヒドロキシベンゼン、1,3-ジヒドロキシ-2-メチルベンゼン、1,2,3-トリヒドロキシベンゼン、1,2,3-トリヒドロキシ-

4

5-メチルベンゼン、1,3,5-トリヒドロキシベンゼン等のポリヒドロキシベンゼン類等のヒドロキシ芳香族化合物と、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、パラアルデヒド等の脂肪族アルデヒド類、ベンズアルデヒド等の芳香族アルデヒド類、アセトン等のアルキルケトン類等のカルボニル化合物とを、塩酸、硫酸、しゅう酸等を触媒として、重縮合させたものを用いることができる。好ましくは、m-クレゾール、p-クレゾール、2,5-キシレノール及び3,5-キシレノールのうち一種以上と、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、パラアルデヒドのいずれか一種以上とを、塩酸、しゅう酸等を触媒として加熱反応させ、重縮合させたものが用いられる。特に好ましいのは、m-クレゾール、p-クレゾール及び2,5-キシレノールと、ホルムアルデヒド単独又はホルムアルデヒド及びアセトアルデヒド若しくはパラアルデヒドとを、塩酸、しゅう酸等を触媒として加熱反応させ、重縮合させたものであり、これを用いて調製したフォトレジストは特に解像力の向上が顕著である。

【0012】ノボラック樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量（以下、単に分子量という）は、30,000以下、特に20,000以下が好ましい。その下限は500以上が好ましく、特に好ましくは3,000以上である。分子量が低すぎるとフォトレジスト膜の軟化開始温度が低下し過ぎて、加熱により熱変形させたときにホールパターンが変形し易い。逆に分子量が高過ぎると軟化開始温度が高くなり過ぎて、加熱により熱変形させるときに寸法制御が良好な温度範囲をはずれてしまう。

【0013】ポリヒドロキシルスチレン若しくはその誘導体としては、4-ヒドロキシルスチレン、3-メチル-4-ヒドロキシルスチレン、3-クロロ-4-ヒドロキシルスチレン等のヒドロキシルスチレン誘導体を、公知の方法により重合させたものを用いることができる。また、所望ならば、上記のアルカリ可溶性樹脂を水素等により還元し、短波長領域の吸光を低くしたものを用いても良い。さらにアルカリ可溶性樹脂を製造するための芳香族化合物には、本発明に悪影響を与えない限り、ハロゲン原子、ニトロ基、エステル基等の置換基が結合していても良い。

【0014】オルトキノンジアジド基を含む感光剤としては、通常、1,2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸、1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸、1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸等のエステル若しくはアミドが用いられる。例えばグリセリン、ペンタエリスリトール等のポリヒドロキシルアルキル化合物又はノボラック樹脂、ビスフェノールA、4,4',4"-トリヒドロキシフェニルメタン、没食子酸エステル、ケルセチン、モリン、ポリヒドロキシベンゾフェノン等のポリヒドロキシ芳香族化合物と、1,2-ベンゾキノンジアジド-4-スルホン酸、1,2-ナフ

トキノンジアジド-4-スルホン酸、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸等のエステルを用いるのが好ましい。なかでもフェノール性水酸基含有化合物とのエステルが好ましく、ノボラック樹脂とのエステルが特に好ましい。

【0015】フォトレジスト塗布組成物の調製に用いる溶媒としては、例えば、乳酸メチル、乳酸エチル、グリコール酸エチル等のヒドロキシカルボン酸エステル類、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコールエーテルエステル類、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル等のケトカルボン酸エステル類、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等のアルコキシカルボン酸エステル類、アセチルアセトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン等のケトン類、ジアセトンアルコールメチルエーテル等のケトエーテル類、アセトール、ジアセトンアルコール等のケトアルコール類、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド等のアミド類、アニソール、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類等が挙げられる。又、必要に応じてキシレン、酢酸ブチル等を添加した混合溶媒を用いることもできる。中でも、保存安定性、膜の均一性、安全性、取扱いの容易さ等を勘案すると、3-メトキシプロピオン酸メチル、乳酸メチル又は乳酸エチルを主成分として含む混合溶媒を用いるのが好ましく、特に3-メトキシプロピオン酸メチル、乳酸エチルとプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート又は酢酸ブチルとの混合溶媒を用いるのが好ましい。

【0016】フォトレジスト塗布組成物におけるアルカリ可溶性樹脂の濃度は、通常、1~30重量%であり、感光剤の濃度は通常、0.01~15重量%である。そしてアルカリ可溶性樹脂に対する感光剤の割合は、通常、0.001~1.0重量倍である。更に、本発明で用いるフォトレジスト塗布組成物には、塗布性を向上させるために界面活性剤を添加することができる。中でもフッ素系界面活性剤が好ましい。フォトレジスト塗布組成物中におけるその濃度は通常2,000ppm以下である。好ましくは500ppm以下、特に150ppm以下である。又、基板からの乱反射光の影響を少なくするための吸光性材料、感度向上のための増感剤、溶解特性をコントロールするためのトリフェニルメタノールやトリフェニルメタン、ベンゾピナコール等をさらに添加することもできる。

【0017】又、必要に応じ、酸性条件下で作用するアルカリ可溶性樹脂の架橋剤を添加することもできる。このような架橋剤としてはヘキサメトキシメチル化メラミン、N, N, N', N'-テトラヒドロキシメチルサクシナミド、テトラメトキシメチル化尿素、2, 4, 6-トリヒドロキシメチル化フェノール等のヒドロキシメチ

ル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基等の架橋性基を一分子中に2個以上含有する化合物が挙げられる。

【0018】本発明では上述のフォトレジスト塗布組成物を基板に塗布して形成したフォトレジスト膜を、露光及び現像したのち熱処理して変形させるので、再現性よく変形させることができ、かつその変形の制御が容易であるようにフォトレジスト塗布組成物を調製することが重要である。例えば最も一般的なキノンジアジド系感光剤及びノボラック樹脂から成る、いわゆるポジ型フォトレジストでは、軟化点以上の温度が加わるとフォトレジストの表面張力による形状変化と、架橋反応による硬化が起こる。150℃以上の温度が加わると、極端な変形が生じたり、感光剤の熱分解による硬化反応が生じたりするので、熱変形を制御することは極めて困難となる。一方、フォトレジストの軟化開始温度を超えなければ、熱変形を生じさせることができない。通常は、フォトレジスト膜の軟化開始温度から10~30℃、特に15~25℃高い温度で熱処理して変形させるのが、変形の制御性の観点から最も好ましい。

【0019】従ってフォトレジスト膜の軟化開始温度は135℃以下、特に100℃~125℃に設計するのが好ましい。軟化開始温度が100℃以上であればPEB時の熱変形が発生し難い。軟化開始温度が100℃未満のフォトレジスト膜は基本的に熱に鋭敏すぎ変形制御が難しい、また135℃を超えると寸法制御が良好な熱処理温度の範囲が極めて狭くなる。

【0020】フォトレジスト膜の軟化開始温度は、基本的にアルカリ可溶性樹脂、感光剤、溶媒、添加剤等の組み合わせにより決定されるが、一般的にはアルカリ可溶性樹脂の平均分子量を大きくすれば、軟化開始温度は高まり、平均分子量を小さくすれば、軟化開始温度は低下する。また一般的に溶媒の沸点が高く、フォトレジスト膜中の残存溶媒量が多いと軟化開始温度は低下するが、溶媒の沸点が低くフォトレジスト膜中の残存溶媒量が少なくと軟化開始温度は上昇する。一方でアルカリ可溶性樹脂の分子量や溶媒種は、感度や解像力、現像残渣等のフォトレジストの基本性能とも大きく関係しているので、軟化開始温度と基本性能とのバランスを取りながらフォトレジストを設計することが重要である。

【0021】通常はフォトレジスト塗布組成物を基板に塗布したのち加熱して溶媒を十分に除去するし、また残存している溶媒もPEBなどにより除去されるので、フォトレジスト膜の軟化開始温度に対する溶媒の影響は現実にはそれほど大きくない。従ってフォトレジスト塗布組成物について後記の実施例の方法に従ってフォトレジスト膜を形成し、これについて後記するフォトレジスト膜の軟化開始温度の測定法に従って測定した軟化開始温度（本発明ではこれをフォトレジスト塗布組成物の軟化開始温度という）をもって、このフォトレジスト塗布組成物から形成されるフォトレジスト膜の軟化開始温度と

ほぼ同一視できる。すなわち、フォトレジスト塗布組成物の軟化開始温度を測定し、これに基づいて本発明におけるホール径の縮小操作を行うことができる。

【0022】フォトレジスト塗布組成物を基板に塗布するのは常法により行えばよく、例えば、スピンコート法、スプレー法、気相塗布法等を用いることができる。特にスピンコート法の利用が好ましい。また、フォトレジスト組成物を塗布したのち、主に組成物中の溶媒を除去するために、60～110℃で60～120秒間程度熱処理することが好ましい。フォトレジスト膜の厚さは特に限定されるものではないが、乾燥後の膜厚として

0.5～3.0μm、特に0.7～1.5μmとするのが好ましい。

【0023】露光は常法により行えばよく、光線としてはg線(436nm)、i線(365nm)、エキシマレーザー光(KrF:248nm、ArF:193nm)等を用いることができる。特にg線又はi線を用いるのが好ましい。本発明においては、露光後、現像を行う前にPEBを施してもよい。PEBは、通常80～130℃、好ましくは100～120℃の温度範囲で、通常30～120秒間、好ましくは50～90秒間行う。

【0024】現像液は、用いるフォトレジスト組成物の構成、アルカリ可溶性樹脂の分子量等により適宜選択すればよく、通常はテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TMAH)のような有機アルカリや、通常の無機アルカリの水溶液、アルコール溶液等を使用することができる。本発明においては、露光に際し、目的とするホール径よりも大孔径のホールパターンを形成するが、その孔径は通常0.2～1.0μmであり、好ましくは0.4～0.8μmである。このホール径が大きすぎると、熱変形させても目的とする孔径のホールが得られなかったり、ホールの形状が不良になったりする。逆に露光・現像により形成されるホール径が小さすぎると、寸法制御性が少し悪化するだけで、ホールが埋まってしまう恐れがあり、また埋まらないまでも所望の孔径を確保できなくなる。通常は熱変形によりホール径を1/2以下に容易に縮小させ得るが、熱変形後の孔径を0.1μmより小さくするのは困難である。従って熱変形後のホール径は通常は0.1～0.5μmであるが、所望ならば熱変形後のホール径を0.05μmとすることも可能である。熱変形によるホール径の縮小は通常は0.1～0.9μm、好ましくは0.2～0.6μmとすべきである。

【0025】露光・現像により形成されたホールを目的とする孔径まで熱変形させるための熱処理方法は、特に限定されるものではなく、熱風循環ベーク、コンタクトベーク、近接ベーク等を用いることができる。また、熱処理の態様も特に限定されるものではなく、所定の熱処理温度まで連続的に昇温させても良いし、異なる温度で数回熱処理してもよい。熱処理の温度及び時間は、フォ

トレジストの種類、熱処理方法、昇温方法、目的とするホール径等に合わせて適宜選択すれば良いが、処理に供するフォトレジスト膜の軟化開始温度よりも最低10℃以上高く、かつ150℃を超えない範囲、好ましくは130～150℃の温度範囲で、30～400秒間程度である。温度が高すぎたり時間が長すぎると、露光・現像により形成されたホールの熱変形が大きすぎて、ホールが完全に埋ってしまったり、ホールの形状が著るしく不良となる恐れがある。逆に温度が低すぎたり時間が短すぎると、ホールの熱変形の程度が小さく、目的とする孔径のホールが形成されない。

【0026】

【実施例】以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。なお、特に説明のないかぎり、精密濾過後のフォトレジスト溶液の取扱は500nm以下の光をカットした所謂イエロールームのクラス100のクリーンルーム内で行った。また、フォトレジスト塗布組成物の調製、フォトレジスト膜の形成、露光及び現像、並びに軟化開始温度の測定は下記により行った。

【0027】フォトレジスト塗布組成物の調製：

感光剤：m-クレゾールとアセトアルデヒドとをモル比1：0.710で重縮合させて得られた樹脂(重量平均分子量1100)と、1,2-ナフトキノンジアドー5-スルホン酸とのエステル化物(フェノール性水酸基に対し29%の平均エステル化率)を用いた。

【0028】アルカリ可溶性樹脂：m-クレゾール、p-クレゾール、及び2,5-キシレノールの5：4：1(モル比)の混合物と、ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドの8：2(モル比)の混合物とを、重縮合させることにより製造されたノボラック樹脂(重量平均分子量4000)を用いた。

【0029】フォトレジスト塗布組成物：感光剤7.21g、アルカリ可溶性樹脂9.60g、ベンゾピナコール0.17g、メトキシプロピオン酸メチル23.0g及び、塗布性向上剤としてフロラードFC-430(住友スリーエム(株)社製)を100ppmになるように混合溶解した。これを孔径0.2μmのテフロン製フィルターにて精密濾過し、フォトレジスト塗布組成物を調製した。

【0030】フォトレジスト膜の形成：フォトレジスト塗布組成物を大日本スクリーン社製のスピンコーターにて3000～5000rpmにて、5インチシリコンウエハに塗布し、ホットプレート上にて90℃で60秒間プリベークして0.96μmのフォトレジスト膜を形成した。このフォトレジスト膜の軟化開始温度は120℃であった。

【0031】露光及び現像：フォトレジスト膜をニコン社製i線ステッパー(NSR1755i7A)にて、

1. $0.0\mu\text{m}$ 、 $0.80\mu\text{m}$ 及び $0.70\mu\text{m}$ のコンタクト孔パターンのマスクを介して露光した。引き続き、 110°C で60秒間PEBを施し、2. 38%の水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液にて現像し、それぞれ $1.06\mu\text{m}$ 、 $0.86\mu\text{m}$ 及び $0.72\mu\text{m}$ のコンタクト孔パターンが形成されたウエハを得た。なお、 $0.25\mu\text{m}$ のコンタクト孔パターンのマスクを用いて露光を行った場合には、露光条件を種々変化させてもコンタクト孔はつぶれてしまい、開口しなかった。

【0032】軟化開始温度の測定：フォトレジスト膜の形成されているウエハを、ニコン社製i線ステッパー（NSR1755i7A）にてマスクを介して露光した。引き続き 110°C で60秒間PEBを施し、2. 38%の水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液にて現像し、 $10\mu\text{m}$ 角の大きさのパターンが形成されたウエハを12枚得た。

【0033】12枚のウエハのうち11枚のウエハを、大日本スクリーン社製スピコーター（SCW-636-AV）に付属のコンタクトホットプレートにて 100°C から 5°C 間隔で 150°C まで11種類の異なる温度で60秒間加熱した。この加熱は温度 23°C で湿度50%のクリーンルーム内で行った。加熱を施していない1枚のウエハと、加熱を施した11枚のウエハについて電子

表-1

	熱処理条件		1.00 μm	0.80 μm	0.70 μm	仕上がり
	1回目	2回目	マスクでのコンタクト孔径	マスクでのコンタクト孔径	マスクでのコンタクト孔径	0.2 μm のDOFレンジ
実施例1	140 $^\circ\text{C}$ / 60sec	無し	0.61 μm	0.37 μm	0.24 μm	>2.0 μm
実施例2	125 $^\circ\text{C}$ / 300sec	140 $^\circ\text{C}$ / 60sec	0.96 μm	0.74 μm	0.64 μm	—
実施例3	125 $^\circ\text{C}$ / 300sec	150 $^\circ\text{C}$ / 60sec	0.50 μm	0.25 μm	0.10 μm	>2.0 μm
比較例1	125 $^\circ\text{C}$ / 300sec	無し	1.04 μm	0.83 μm	0.70 μm	0 μm

【図面の簡単な説明】

【図1】フォトレジスト膜の軟化開始温度の測定方法の説明図である。

【符号の説明】

A：基板

B：パターン（フォトレジスト膜）

1：基板とパターン端部との接着部分

顕微鏡にて断面形状を観察した。軟化開始点の決定は、次のようにして行った。すなわち、図1に示す様に、基板A上に $10\mu\text{m}$ 角の大きさに形成されたパターンBの端部の基板接着部分1から基板に対して垂線2を引く。次にパターンB表面の平坦部分3に接するように基板Aと平行に接線4を引く。接線4とパターンBが離れた点5と基板接着部分1を通る直線6を引き、垂線2と直線6が交わる角度7を各ウエハについて測定する。加熱を施していないウエハの角度7よりも、5度以上角度7が大きくなったウエハの加熱温度を軟化開始温度とする。

【0034】実施例1～3及び比較例1

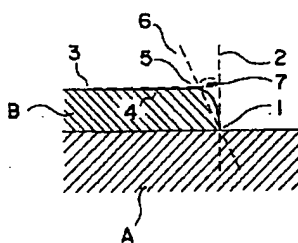
上記で得られたコンタクト孔パターンが形成されたウエハを、コンタクトホットプレート上で表-1に示す温度、時間で熱処理した。熱処理後のウエハのコンタクト孔パターンを電子顕微鏡で観察しコンタクト孔の孔径を測定した。結果を表-1に示す。なお、実施例2、3では、1回目の熱処理に引き続き2回目の熱処理を行った。実施例1～3の熱処理後のパターン形状は、基板近傍は垂直であり、中膨れなども見られず良好であった。またプロセス許容度の指標であるDOFレンジも、仕上がり寸法 $0.20\mu\text{m}$ 以下で $2.0\mu\text{m}$ 以上を達成した。

【0035】

【表1】

- 2：基板とパターン端部との接着部分から基板に対して垂直に引いた垂線
3：パターン表面の平坦部
4：平坦部の接線
5：平坦部の接線がパターンから離れる点
6：1と5とを結ぶ直線
7：2と6とのなす角

【图 1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

F I .
H O 1 L 21/90

A